



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑩ DE 42 26 272 C 1

⑤1 Int. Cl.⁵:
C 23 C 4/18
F 02 C 7/24

②1 Aktenzeichen: P 42 26 272.0-45
②2 Anmeldetag: 8. 8. 92
④3 Offenlegungstag: —
④5 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 10. 2. 94

DE 42 26 272 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦3 Patentinhaber:

MTU Motoren- und Turbinen-Union München GmbH,
80995 München, DE

⑦2 Erfinder:

Flöge, Heike, 8000 München, DE; Schneiderbanger,
Stefan, 8066 Lauterbach, DE

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE	41 03 994 A1
DE	40 41 103 A1
GB	4 59 848
US	49 33 239
US	48 97 315

⑤4 Verfahren zur Behandlung von MCrAlZ-Schichten und mit dem Verfahren hergestellte Bauteile

⑤7 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von MCrAlZ-Schichten als Heißgaskorrosionsschutzschichten oder als Haftsichten für Wärmedämmschichten mit M aus der Gruppe der Metalle und mit Z als Aktivelement aus der Gruppe der Seltene Erden, Yttrium, Hafnium, Silizium oder Scandium auf thermisch belasteten Triebwerksbauteilen. Nach dem Aufbringen der MCrAlZ-Schicht erfolgt zunächst eine abtragende Bearbeitung zum Glätten und zur Dicken-einstellung der Schicht und danach eine Wärmebehandlung der geglätteten Beschichtung. Mit diesem Verfahren werden vorzugsweise Beschichtungen erreicht, die eine hohe Anrei-cherung an Aktivelementen an der Schichtoberfläche auf-weisen und eine hohe Beständigkeit gegenüber thermozykli-scher Belastung zeigen.

DE 42 26 272 C 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von MCrAlZ-Schichten oder als Haftsichten für Wärmedämmschichten mit M aus der Gruppe der Metalle und mit Z als Aktivelement aus der Gruppe der Seltene Erden, Yttrium, Hafnium, Silizium oder Scandium auf thermisch belasteten Triebwerksbauteilen, sowie die mit dem Verfahren hergestellten Bauteile.

Aus GB-PS 459,848 ist bekannt, daß Seltene Erden einschließlich Yttrium und Scandium besonders als Legierungszusätze in Nickel-Chrom und Nickel-Chrom-Eisen Legierungen die Oxidationsbeständigkeit bei thermischer und thermozyklischer Belastung verbessern. Die Ursache für diese Verbesserung ist jedoch noch nicht vollständig bekannt. Es wird angenommen, daß die deoxidierende und desulphatisierende Wirkung der Legierungszusätze eine wichtige Rolle dabei spielen. Erwiesen ist lediglich, daß Legierungszusätze zwischen 0,01 und 0,5 Gew.% eine verbessernde Wirkung als Aktivelementeffekt zeigen.

Inzwischen ist es üblich einen Z-Anteil in der MCrAlZ-Schicht als Aktivelementanteil bis zu 6 Gew.% beim Beschichten einzubauen. Bei derart hohen Anteilen wird das Abplatzen von Aluminiumoxiden, die sich auf MCrAlZ-Schichten bilden wirkungsvoll verlangsamt.

Die MCrAlZ-Schicht wird üblicherweise zunächst in der bekannten Zusammensetzung mittels beispielsweise NDPS-Verfahren aufgebracht und anschließend einer Wärmebehandlung (Diffusionsglühen) unterzogen. Durch das Diffusionsglühen reichern sich die Aktivelemente in der Oberfläche der Beschichtung an, verbessern die Haftung der Beschichtung und verhindern ein vorzeitiges Abplatzen der Beschichtung beim anschließenden Nachbearbeitungsschritt. Aus DE-OS 41 03 994 ist bekannt, daß nach dem Diffusionsglühen, ein Kugelstrahlen oder eine mechanische Bearbeitung zur DickenEinstellung und Glättung der Schicht erfolgt.

Aus DE-OS 40 41 103 ist bekannt, daß Kugelstrahlen nicht nur glättend wirkt, sondern gleichzeitig eine Abrasion der oberen Schichtbereiche, verursacht. Damit werden nachteilig die beim Diffusionsglühen mit Aktivelementen angereicherten oberen Schichtbereiche abgetragen, was für das nachfolgende Tempern eine verheerende Wirkung hat. Es steht für die Schutzwirkung der Schicht nur noch eine geringe um mehrere Zehnerpotenzen verminderte Konzentration von Aktivelementen Z zur Verfügung, so daß ein Abplatzen oxidierten Bereiche der Beschichtung beschleunigt eintritt und die Lebensdauer der Bauteile vermindert wird.

Dieser gravierende Nachteil der bisher üblichen Verfahrensschritte, die eine Verarmung der MCrAlZ-Schicht an Aktivelementen Z zur Folge haben, so daß sowohl die Oxidationsbeständigkeit der MCrAlZ-Schicht als auch ihre Haftfähigkeit für wärmedämmende Schichten vermindert sind, soll durch das erfindungsgemäße Verfahren überwunden werden.

Deshalb ist es Aufgabe der Erfindung ein gattungsgemäßes Verfahren anzugeben mit dem der Abbau der MCrAlZ-Schicht bei thermozyklischer Belastung verzögert wird und die Lebensdauer der Beschichtung und damit der geschützten Bauteile verbessert wird.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß nach dem Aufbringen der MCrAlZ-Schicht zunächst eine abtragende Bearbeitung zum Glätten und zur DickenEinstellung der Schicht und danach eine Wärmebehandlung der geglätteten Beschichtung durchge-

führt wird.

Die erfindungsgemäße Reihenfolge der Verfahrensschritte hat den Vorteil, daß sogar eine Überhöhung der anfänglichen Gewichtszunahme der Beschichtung bei thermozyklischer Belastung erreicht wird. Die schützende Oxiddicke wächst also weiter an, ohne abzuplatzen und die Lebensdauergrenze wird heraufgesetzt, da mit zunehmender Thermozyklenzahl nach Erreichen eines Maximalgewichtes der Beschichtung die Gewichtsabnahme wesentlich gedämpfter einsetzt, als bei Beschichtungen, die nach herkömmlicher Abfolge der Verfahrensschritte behandelt wurden. Bei Heißgaskorrosionsschutzschichten (MCrAlZ-Schichten) konnte die Lebensdauer bei thermischer Beanspruchung mehr als verdoppelt werden. Die Lebensdauer von oxidkeramischen Wärmedämmschichten mit MCrAlZ-Schicht als haftverbessernde Zwischenschicht konnte um den Faktor 3 gesteigert werden.

Diese Lebensdauersteigerung verursacht für die Fertigung keine Mehrkosten, da eingefahrene Verfahrensschritte lediglich zu vertauschen sind. Es ist weder ein planerischer noch ein apparativer Mehraufwand zu erbringen, um die wirtschaftlichen Vorteile einer Lebensdauerverlängerung zu nutzen.

Mit der erfindungsgemäßen Reihenfolge der Verfahrensschritte verbleibt vorteilhaft eine höhere Konzentration an Aktivelementen in der Beschichtungsoberfläche, als beim herkömmlichen Verfahren, so daß ihr Einfluß auf Oxidbildungs- und Haftmechanismen an der Beschichtungsoberfläche vergrößert wird. Diese höhere Konzentration durch Anreicherung der Aktivelemente an der Beschichtungsoberfläche wird durch die Wärmebehandlung bewirkt.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist auf alle Beschichtungen, die Aktivelemente enthalten, unabhängig von der übrigen Zusammensetzung anwendbar.

In einer bevorzugten Durchführung des Verfahrens werden als Metalle M, Fe, Co, Ni, Pt, Re, Pd, Ta, Rh oder Legierungen derselben eingesetzt. Dabei ist es vorteilhaft, wenn sich die Zusammensetzung der Metalle M der Beschichtung nach den im zu beschichtenden Bauteil enthaltenen Komponenten richtet. Zumindest wird versucht, das Wärmedehnungsverhalten der Beschichtung dem Wärmedehnungsverhalten des Bauteils durch Auswahl entsprechender Beschichtungslegierungen aus den obigen Metallen M anzupassen.

Bevorzugt wird als Aktivelement Yttrium eingesetzt, das sich bei Zugaben bis 1 Gew.% verbessernd auf die Oxidationsbeständigkeit von MCrAlZ-Schichten auswirkt.

Das Aufbringen von MCrAlZ-Schichten erfolgt vorzugsweise mittels Niederdruckplasmaspritzverfahren und die abtragende Bearbeitung wird abrasiv beispielsweise mittels Strahlen durchgeführt. Das hat den Vorteil, daß neben dem Abtragseffekt eine Verdichtung der aufgespritzten Beschichtung erreicht wird.

Die abschließende Wärmebehandlung nach erfolgter abtragender Bearbeitung wird vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 900 und 1200°C für 1 bis 8 Stunden durchgeführt. Bei diesen Temperaturen unterliegen die Aktivelemente einem Oberflächen-Anreicherungs-Effekt, dessen Ursachen noch nicht hinreichend geklärt sind und verbessern die Haftung des sich oberflächlich bildenden Aluminiumoxids.

Wird die MCrAlZ-Schicht als Haftsicht für oxidische Wärmedämmschichten eingesetzt, so folgt vorzugsweise nach der Wärmebehandlung das Aufbringen einer Wärmedämmschicht. Die Wärmedämmschicht

vergrößert vorteilhaft die Lebensdauer des beschichteten Bauelementes bei thermozyklischer Belastung gegenüber reinen Heißgaskorrosionsschutzschichten. Durch das vorzugsweise Aufbringen dieser Schicht mittels PVD-Verfahren wird die wärmebehandelte Haftschiicht aus MCrAlZ schonend unter Beibehaltung der Anreicherung an Aktivelementen in der Oberfläche der MCrAlZ-Schicht durchführt.

Als Wärmedämmschicht wird vorzugsweise Zirkoniumdioxid mit teilstabilisierenden Zusätzen aus CaO, MgO, Y₂O₃, Yb₂O₃, CeO₂ oder HfO₂ aufgebracht. Besonders vorteilhaft werden zur Teilstabilisierung der tetragonalen Modifikation des Zirkoniumdioxids 6 bis 8 Gew.% an Yttriumoxid zugesetzt.

In einer bevorzugten Anwendung des Verfahrens werden damit Bauteile hergestellt, die eine MCrAlZ-Schicht mit einem oberflächennahen Bereich einer Anreicherung von Aktivelementen, vorzugsweise an Yttrium, aufweisen. Diese Anreicherung erhöht vorteilhaft die Lebensdauer unter thermozyklischer Belastung von Bauteil mit Beschichtung.

Die Anreicherung besteht vorzugsweise in einer Konzentrationsüberhöhung von mindestens dem 5fachen der gemittelten Konzentration von Aktivelementen in der MCrAlZ-Schicht. Durch diese deutliche Überhöhung wird die Wirksamkeit der Aktivelemente auch bei höchster thermischer Beanspruchung des Bauteils mit Beschichtung sichergestellt.

Die folgenden Beispiele und Fig. zeigen bevorzugte Durchführungen und Ergebnisse des Verfahrens.

Beispiel 1 beschreibt das Behandlungsverfahren und die Prüfung zweier beschichteter Bauteile unter thermozyklischer Belastung einer Heißgaskorrosionsschutzschicht aus MCrAlZ.

Beispiel 2 beschreibt die Behandlung von Haftschiichten aus MCrAlZ mit wärmedämmenden Deckschichten und ihre Lebensdauerprüfung unter thermozyklischer Belastung.

Fig. 1 zeigt eine Testvorrichtung zur thermozyklischen Belastung beschichteter Bauteile,

Fig. 2 zeigt einen Vergleich des Abbaus von Heißgaskorrosionsschutzschichten unter thermozyklischer Belastung,

Fig. 3 zeigt das Schliffbild einer Oberfläche einer Heißgaskorrosionsschutzschicht der Gruppe A nach 150 Thermozyklen bei 1150°C.

Fig. 4 zeigt das Schliffbild einer Oberfläche einer Heißgaskorrosionsschutzschicht der Gruppe B nach 150 Thermozyklen bei 1150°C.

Fig. 5 zeigt Steigerungen der Lebensdauer von Haftschiichten aus MCrAlZ mit wärmedämmenden Deckschichten für drei unterschiedliche Schichtsysteme.

Beispiel 1

Auf Oxydationsstäben aus einer Nickelbasislegierung wird eine Heißgaskorrosionsschicht aus CoNiCrAlY-Schicht mit einem Yttrium Anteil von 0,4 bis 0,6 Gew.% als Aktivelement mittels Niederdruckplasmastrahlen aufgebracht. Nach dem Aufbringen der CoNiCrAlY-Schicht werden die beschichteten Stäbe in zwei Gruppen A und B aufgeteilt.

Die der Gruppe A werden in bekannter Weise behandelt, indem zunächst die Wärmebehandlung (Diffusionsglühen) beispielsweise bei 1080°C für 4 Stunden durchgeführt wird und abschließend eine abtragende Bearbeitung zum Glätten und zur Dickeneinstellung der Schicht durchgeführt wird.

Die Stäbe der Gruppe B werden nach dem Aufbringen der MCrAlZ-Schicht zunächst einer abtragenden Bearbeitung zum Glätten und zur Dickeneinstellung der Schicht und danach einer Wärmebehandlung der geglätteten Beschichtung unterzogen.

Anschließend werden Stäbe der Gruppe A und B in eine Testvorrichtung zur thermozyklischen Belastung entsprechend Fig. 1 eingebracht und zyklischen Oxidationen bei Maximaltemperaturen von 1150°C ausgesetzt. Nach jeweils 10 Thermozyklen werden die Gewichtsänderungen der Einzelstäbe bis zu maximal 150 Thermozyklen pro Stab geprüft. Das Ergebnis zeigt Fig. 2, wobei die Meßpunkte A in Fig. 2 die Gewichtsänderung der Oxidationsstäbe der Gruppe A darstellen und die Meßpunkte B die Gewichtsänderungen der Oxidationsstäbe der Gruppe B zeigen.

Es ist deutlich zu erkennen (Fig. 2), daß die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelten Teile (Gruppe B) gegenüber der nach bekanntem Verfahren behandelten (Gruppe A) eine längere Phase der Gewichtszunahme und anschließend einen schwächeren, gedämpften Abbau der Schutzschicht zeigen. Damit wird deutlich, daß die Oxidhaftung durch das erfindungsgemäße Verfahren erheblich verbessert wird.

Darüber hinaus zeigen Schliffbilder entsprechend den Fig. 3 und Fig. 4, die nach 150 Thermozyklen von den beschichteten Stäbe angefertigt wurden, für Teile der Gruppe A (Fig. 3) erhebliche oberflächige Zerklüftungen, die durch die Bildung großvolumiger Oxidnester entstanden sind, während die Beschichtungsoberfläche der Teile der Gruppe B (Fig. 4) noch vollkommen unversehrt geblieben ist.

Beispiel 2

Auf Triebwerksschaufeln aus einer Nickelbasislegierung wurden drei verschiedene Schichtsysteme aus MCrAlZ-Schicht mit einer Deckschicht aus teilstabilisiertem Zirkoniumdioxid in folgenden drei Varianten aufgebracht:

Schichtsystem a
CoNiCrAlY-Schicht als Haftschiicht
mit ZrO₂-7Y₂O₃ als Deckschicht,

Schichtsystem b
NiCoCrAlY-Schicht als Haftschiicht
mit ZrO₂-7Y₂O₃ als Deckschicht und

Schichtsystem c
CoNiCrAlV-Schicht als Haftschiicht
mit X/ZrO₂-7Y₂O₃ als Deckschicht.

Von jeder Variante wurden die Haftschiichten vor dem Aufbringen der Deckschicht unterschiedlich behandelt. Eine Gruppe F wurde nach herkömmlichem Verfahren und eine Gruppe G nach erfindungsgemäßem Verfahren behandelt. Anschließend wurden die Deckschichten mittels PVD-Verfahren aufgebracht. Anschließend wurden die Lebensdauer der Bauteile bei thermozyklischer Belastung in einer Vorrichtung entsprechend Fig. 1 bei einer maximalen Gastemperatur von 1485°C geprüft, wobei die Anzahl der Zyklen bis zum teilweisen Abplatzen der wärmedämmenden Deckschicht auf der Schaufelvorderkante ein Vergleichsmaß für die Lebensdauer darstellt, wie es Fig. 5 zeigt.

Deutlich sichtbar wird mit Fig. 5, daß die Lebensdauer der Bauteile der Gruppe G gegenüber Gruppe F mehr als verdreifacht ist.

Fig. 1 zeigt eine Testvorrichtung zur thermozyklischen Belastung beschichteter Bauteile 1, wie Trieb-

werksschaufeln 2 und 3. Beim Test werden die Bauteile 1 abwechselnd in den Abgasbereich einer Brennkammer 4 und den Kühlluftstrom einer Kühlluftdüse 5 und 6 verbracht. Dazu sind die Bauteile 1 auf einem Schlitten befestigt, der von einem pneumatischen Antrieb 8 in Pfeilrichtung C verschoben wird. Die Triebwerksschaufeln 2 und 3 werden in dieser Vorrichtung so angeordnet, daß ihre Vorderkanten den größten Temperaturwechseln ausgesetzt sind. Eine maximale Testtemperatur kann durch die Mischung von komprimierter vorgeheizter Luft, die der Brennkammer 4 in Pfeilrichtung D zugeleitet wird und Brennstoff, der in Pfeilrichtung E der Brennstoffdüse 9 zugeführt wird, eingestellt werden. Ein Thermozyklus umfaßt jeweils einen Aufheiz- und einen Abkühlvorgang.

Fig. 2 zeigt einen Vergleich des Abbaus der Heißgaskorrosionsschutzschichten auf Oxidationsstäben der Gruppe A und B unter zyklisch oxidierender Belastung. Dazu ist auf der x-Achse die Gewichtsänderung in Milligramm aufgetragen und die Anzahl der Thermozyklen auf der y-Achse. Zunächst ist das Gewicht beider Beschichtungs-Gruppen A und B nach den ersten 10 Thermozyklen angewachsen und danach fällt es bei herkömmlich behandelten Stäben der Gruppe A annähernd linear ab, während es bei den erfindungsgemäß behandelten Stäben der Gruppe B sogar noch ansteigt, ehe eine stark gedämpfte Gewichtsabnahme einsetzt.

Fig. 3 zeigt das Schlibbild einer Oberfläche 11 einer Heißgaskorrosionsschutzschicht 10 auf einem Triebwerksschaufelwerkstoff 12 der Gruppe A nach 150 Thermozyklen. Das Schlibbild zeigt in 500facher Vergrößerung erhebliche oberflächige Zerklüftungen, die durch die Bildung großvolumiger Oxidnester entstanden sind.

Fig. 4 zeigt das Schlibbild einer Oberfläche 13 einer Heißgaskorrosionsschutzschicht 14 auf einem Triebwerksschaufelwerkstoff 12 der Gruppe B nach 150 Thermozyklen. Das Schlibbild zeigt in 500facher Vergrößerung, daß die Beschichtungsoberfläche 13 vollkommen unversehrt geblieben ist. Außerdem ist die mittlere Schichtdicke im Vergleich zu Fig. 3 noch erheblich stärker.

Fig. 5 zeigt Steigerungen der Lebensdauer von Wärmedämmschichten auf Haftsichten aus MCrAlZ mit wärmedämmenden Deckschichten für drei unterschiedliche Schichtsysteme. Dazu ist auf der x-Achse die Anzahl der Zyklen bis zum teilweisen Abplatzen der wärmedämmenden Deckschicht auf der Schaufelvorderkante abgebildet. Für die drei unterschiedlichen Schichtsysteme a, b und c zeigen die die Triebwerksschaufeln der Gruppe F, deren Haftsicht nach bekanntem Verfahren behandelt wurde eine wesentlich niedrigere Lebensdauer als die Triebwerksschaufeln der Gruppe G, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelt wurden.

danach eine Wärmebehandlung der geglätteten Beschichtung durchgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Metalle M, Fe, Co, Ni, Pt, Re, Pd, Ta, Rh oder Legierungen derselben eingesetzt werden.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Aktivelement Z Yttrium eingesetzt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die MCrAlZ-Schicht mittels Niederdruckplasmaspritz-Verfahren aufgebracht wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmebehandlung bei Temperaturen zwischen 900 und 1200° C für 1 bis 8 Stunden durchgeführt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß nach dem Diffusionsglühen eine Wärmedämmschicht aufgebracht wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Wärmedämmschicht Zirkoniumdioxid mit teilstabilisierenden Zusätzen aus CaO, MgO, Y₂O₃, Yb₂O₃, CeO₂ oder HfO₂ aufgebracht wird.

8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmedämmschicht mittels PVD-Verfahren aufgebracht wird.

9. Bauteil mit einer Schutzschicht, hergestellt mittels Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die MCrAlZ-Schicht im oberflächennahen Bereich eine Anreicherung mit an Aktivelementen, vorzugsweise an Yttrium, aufweist.

10. Bauteil nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Anreicherung in einer Konzentrationsüberhöhung von mindestens dem 5fachen der gemittelten Konzentration von Aktivelementen in der MCrAlZ-Schicht besteht.

Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen

Patentansprüche

1. Verfahren zur Behandlung von MCrAlZ-Schichten als Heißgaskorrosionsschutzschichten oder als Haftsichten für Wärmedämmschichten mit M aus der Gruppe der Metalle und mit Z als Aktivelement aus der Gruppe der Seltene Erden, Yttrium, Hafnium, Silizium oder Scandium auf thermisch belasteten Triebwerksbauteilen, dadurch gekennzeichnet, daß nach dem Aufbringen der MCrAlZ-Schicht zunächst eine abtragende Bearbeitung zum Glätten und zur Dickeneinstellung der Schicht und

FIG. 1

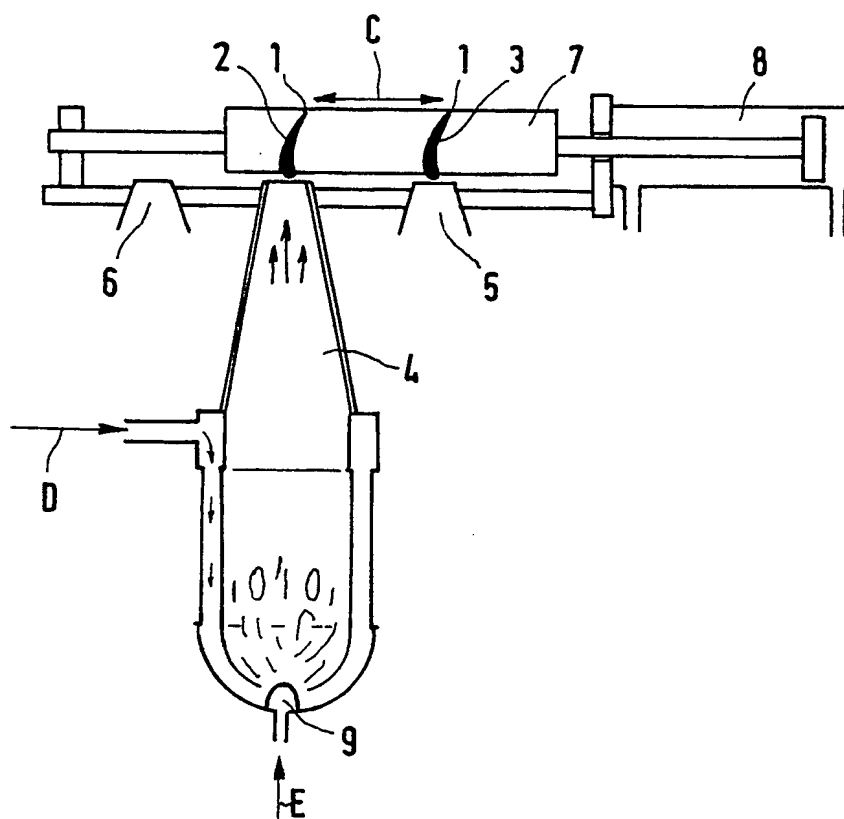


FIG. 2

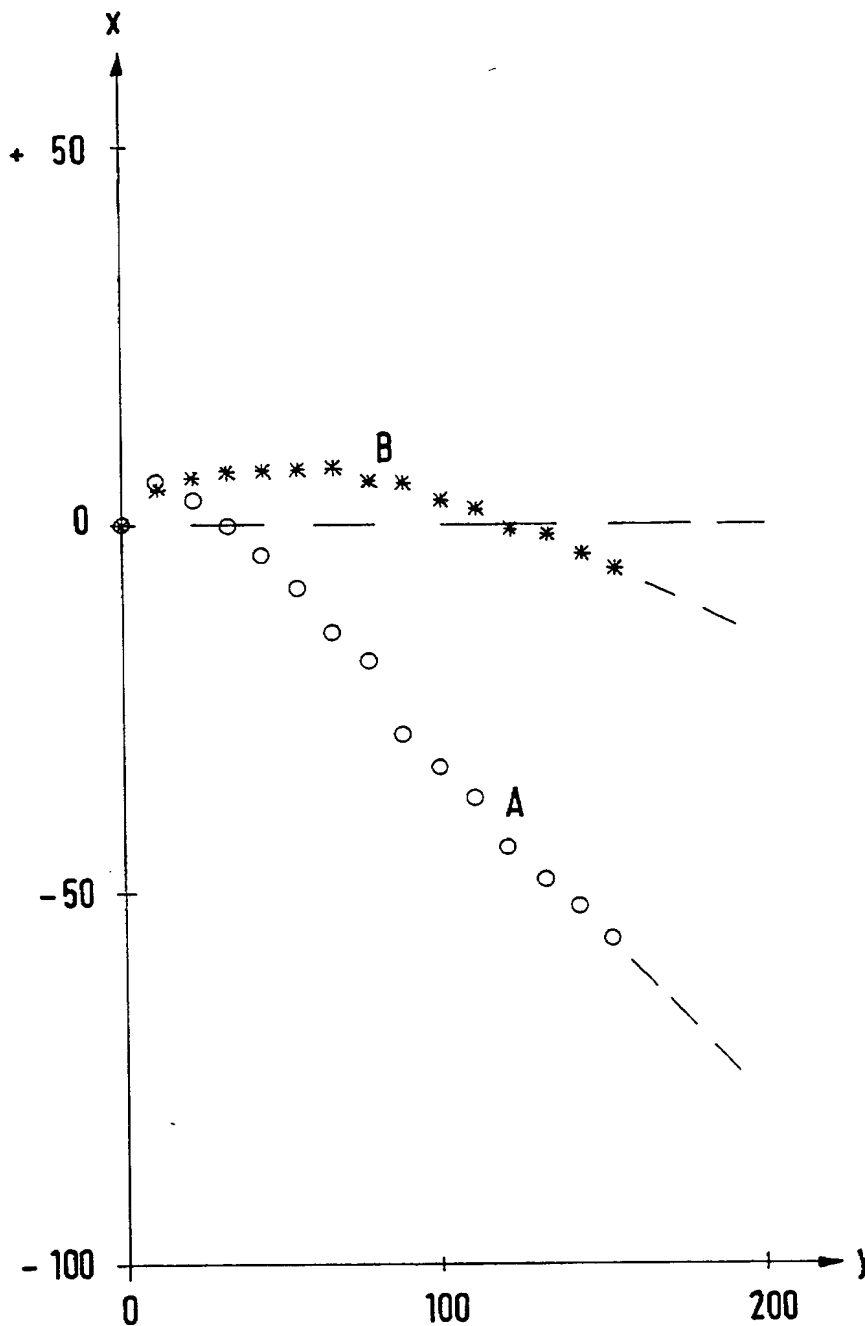


FIG. 3



FIG. 4

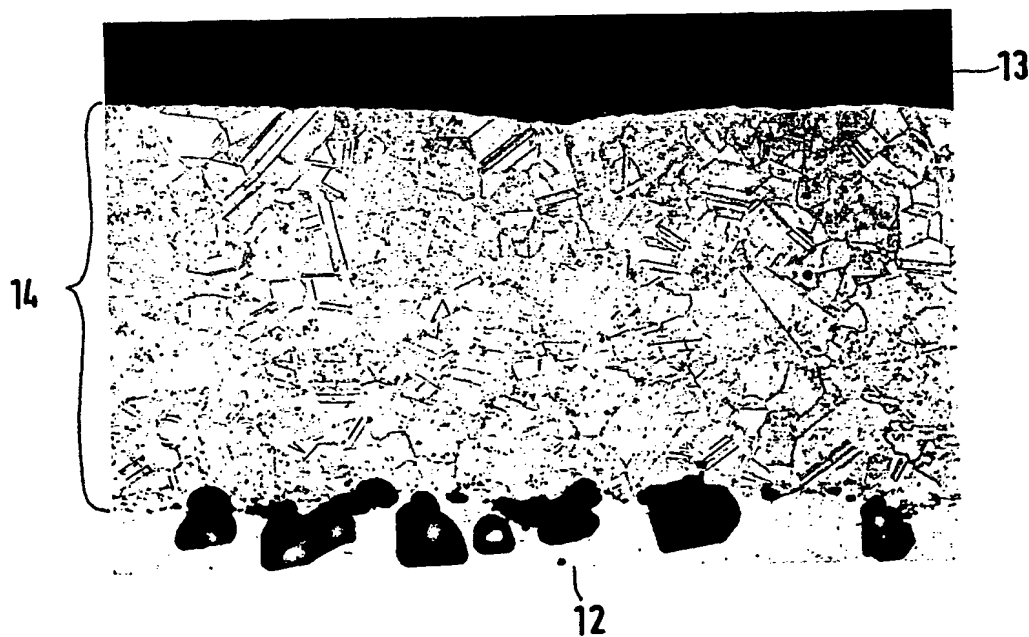


FIG. 5

